

Dialog000310.LOG

Forming PN junction of zinc-chalcogenide crystal for blue LED - by  
arranging N-type crystal contg. selenium and/or sulphur in open reacting  
vessel, diffusing Gp-I element in crystal NoAbstract Dwg 1.2/4  
Patent Assignee: TOSHIBA KK (TOKE )  
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001  
Patent Family:  
Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Main IPC Week  
JP 2094672 A 19900405 JP 88247189 A 19880930 199020 B  
Priority Applications (No Type Date): JP 88247189 A 19880930  
Title Terms: FORMING; PN; JUNCTION; ZINC; CHALCOGENIDE; CRYSTAL; BLUE; LED;  
ARRANGE; N; TYPE; CRYSTAL; CONTAIN; SELENIUM; SULPHUR; OPEN; REACT;  
VESSEL; DIFFUSION; GROUP-I; ELEMENT; CRYSTAL; NOABSTRACT  
Derwent Class: L03; U11; U12  
International Patent Class (Additional): H01L-021/36; H01L-033/00  
File Segment: CPI; EPI

1/5/5  
DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI  
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003453206  
WPI Acc No: 82-06385E/198204  
Semiconductor junction made in monocrystalline binary cpd. - esp. zinc  
selenide which is doped with gold to form LED emitting blue light  
Patent Assignee: NISHIZAWA J (NISH-I)  
Inventor: NISHIZAWA J  
Number of Countries: 005 Number of Patents: 008  
Patent Family:  
Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Main IPC Week  
FR 2484703 A 19811218 198204 B  
GB 2081011 A 19820210 GB 8117956 A 19810611 198206  
JP 57007171 A 19820114 JP 8081212 A 19800616 198208  
DE 3123232 A 19820408 DE 3123232 A 19810611 198215  
US 4389256 A 19830621 198327  
DE 3123232 C 19831229 198402  
GB 2081011 B 19841128 198448  
JP 87005338 B 19870204 198708

Priority Applications (No Type Date): JP 8081212 A 19800616  
Patent Details:  
Patent Kind Lan Pg Filing Notes Application Patent  
FR 2484703 A 13

Abstract (Basic): FR 2484703 A  
A pn junction is made in a monocrystalline semiconductor cpd. of  
type II-VI and with one type of conductivity, pref. n-type; this  
crystal is obtd. by the cooling of a liq. phase. The monocrystal is  
placed in an inert atmos. for the diffusion of a dopant of opposite  
conductivity into the crystal; and the dopant is pref. gold.  
The monocrystal is pref. ZnSe heated to 300-400 deg.C in an argon  
atmos. so gold can be diffused into the crystal or form an alloy in the  
crystal. The ZnSe is pref. grown from a liq. phase while keeping the  
pressure of Se vapour at a specified value; and the ZnSe is pref.  
heated before the pn junction is formed.  
LEDs emitting light with a wavelength below 550 nm can be obtd..  
c.g. blue-violet.

1  
Title Terms: SEMICONDUCTOR; JUNCTION; MADE; MONOCRYSTAL; BINARY; COMPOUND;  
ZINC; SELENIDE; DOPE; GOLD; FORM; LED; EMIT; BLUE; LIGHT  
Index Terms/Additional Words: DIODE  
Derwent Class: L03; U11; U12  
International Patent Class (Additional): C30B-011/00; C30B-029/48;  
C30B-031/00; H01L-021/38; H01L-033/00  
File Segment: CPI; EPI

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-94672

⑭ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑮ 公開 平成2年(1990)4月5日

H 01 L 33/00  
21/365

D

7733-5F  
7739-5F

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑯ 発明の名称 亜鉛カルコゲナイドの結晶体のp-n接合形成方法

⑰ 特 願 昭63-247189

⑱ 出 願 昭63(1988)9月30日

⑲ 発 明 者 八 幡 彰 博 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究  
所内

⑲ 発 明 者 平 原 奎 次 郎 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究  
所内

⑲ 発 明 者 上 本 勉 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究  
所内

⑲ 発 明 者 三 橋 浩 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究  
所内

⑳ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

㉑ 代 理 人 弁 理 士 大 胡 典 夫

## 明 細 書

## (従来の技術)

## 1. 発明の名称

亜鉛カルコゲナイド結晶体の  
p-n接合形成方法

## 2. 特許請求の範囲

開放型反応容器内に、セレン、碲の少なくとも一つを含むn型の亜鉛カルコゲナイド結晶体を配置し、この反応容器中に、I族元素を構成要素にもつ有機金属ガスを流通させて前記亜鉛カルコゲナイド結晶体にI族元素を拡散させるか、またはLiのセレン化合物と碲化合物のうち少なくとも一つを拡散源として前記n形の亜鉛カルコゲナイド結晶体にLiを拡散させることを特徴とする亜鉛カルコゲナイド結晶体のp-n接合形成方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明はセレン、碲の少なくとも一つを含む亜鉛カルコゲナイド発光ダイオード等を作製するためのp-n接合形成方法に関する。

拡散法によって、前記亜鉛カルコゲナイド結晶体にp-n接合を形成する方法としては、p形層にドナーを拡散するものと、n形層にアクセプタを拡散するものと、2種類の方法がある。前者の方法では、西沢らによるLiを添加したp形ZnSeバルク結晶にGeを拡散することでn形層を形成し、p-n接合を得た報告例がある(Nishizawa et al., J. Appl. Phys. 57 (1985) 2210)。しかしこの場合、ドナー(III族、及び、VI族元素)の拡散係数は、被拡散結晶が熱劣化を起こさない低温では一般に非常に小さいので、拡散によって形成されるn形層の厚みが薄く、ダイオードを作製するための電極を形成しにくいのが、問題点であった。

一方、後者の場合、拡散係数の比較的大きなI族を用いることにより、前記の問題点は解決できるが、報告例はほとんどない。その主な原因の一つは、有効な拡散源がないことであると考えられる。我々はLiを高濃度添加したZnSeのバルク結晶を拡散源として、n形  $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$  結晶にLiを拡散

することを試みた。この方法の問題点は、 $ZnS_xSe_{1-x}$  結晶（被拡散結晶）中のLi濃度の深さ方向のプロファイルがZnSeバルク結晶（拡散源）のLi濃度に依存して変化するものであった。この方法には、さらに大きなウェーハを多数枚処理できないという問題点もあった。

（発明が解決しようとする課題）

上記したn形層にアクセプタを拡散してp-n接合を形成する方法において、拡散係数が比較的大きいI族元素の有効な拡散源がないという問題、発明者らが案出した拡散源としてのLiに、Liが高濃度に添加されたZnSeのバルク結晶を用い、 $ZnS_xSe_{1-x}$ 結晶にLiを拡散させる試みにおける被拡散結晶中のLi濃度の深さ方向のプロファイルが拡散源のLi濃度に依存して変化する問題、さらに、上記における量産性の欠如という問題があった。

本発明は上述した従来の技術の問題点に鑑みながら、拡散係数の比較的大きいI族元素を再現性良く、しかも、量産性良く、セレン、碲の少なくとも一つを含むn形の亜鉛カルコゲ

ナイド結晶に拡散させる方法を提供するものである。

〔発明の構成〕

（課題を解決するための手段）

本発明の亜鉛カルコゲナイド結晶体のp-n接合形成方法は、開放型反応容器内に、セレン、碲の少なくとも一つを含むn形の亜鉛カルコゲナイド結晶体を配置し、この反応容器中に、I族元素を構成要素にもつ有機金属ガスを流通させて前記亜鉛カルコゲナイド結晶体にI族元素を拡散させるか、またはLiのセレン化合物と碲化合物のうち少なくとも一つを拡散源として前記n形の亜鉛カルコゲナイド結晶体にLiを拡散させることを特徴とする。

（作用）

前記亜鉛カルコゲナイド結晶に拡散するアクセプタ不純物としてV族元素でなく、拡散係数の大きいI族元素を選ぶことで、拡散温度を低温にすることができ、従って、被拡散層の熱劣化を防ぐことができた。拡散源としてI族元素を構成要素

に持つ有機金属ガスを用いて、拡散を開孔反応管中で行うことで、拡散プロセスの再現性と量産性を良好にすることができた。次に、拡散源としてLiのセレン化合物と碲化合物のうち少なくとも一つを用いることで、碲空孔とセレン空孔の生成を防ぎ、その結果被拡散結晶中のLi濃度の深さ方向のプロファイルの再現性が良好になった。本発明に従って前記亜鉛カルコゲナイド結晶のp-n接合を形成することで、純粋な青色発光を得ることができ、しかも、拡散、電極付け等のデバイス作製条件の設定が容易になった。

（実施例）

以下、本発明の実施例につき図面を参照して説明する。

第1の実施例はアクセプタを拡散する手段にMOCVD装置を用いたもので、第1図ないし第3図を参照して説明する。

第1図に断面図で示すMOCVD装置において、11は反応管でウェーハホルダ12がホルダロッド12aに支持、配置されており、これにエビウェーハ13

が設置され、これを加熱するため反応管を取巻く高周波加熱炉14が設けられている。そして、反応管11の上部に設けられている反応ガス導入口15aからガスを導入し、下部の排ガス排出口15bから反応の済んだ排ガスを放出する。この装置により、第2図に断面図で示すように、キャリア濃度が $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のn形GaAs基板ウェーハ1上に、Clを添加したキャリア濃度が $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のn形ZnS...Se...エピタキシャル層2をMOCVDで成長し、このエビウェーハ134枚を反応管11のホルダ12の上に置き、高周波加熱炉14によって前記エビウェーハを350℃に加熱した。その時、開孔反応管ガス導入口15aから排出口15bに向かって、第3ブチルリチウム(t-Butyl lithium)を10μmol/分、セレンの遊離を抑えるためのジメチルセレン(Dimethyl selenide)を50μmol/分、水素ガスを2リットル/分流した。ホルダはリングシール機構15によって外気と遮断され保持されている。開孔反応管中で第3ブチルリチウムが分解し、その結果生成したLiがn形ZnS...Se...層に拡

散し、被拡散部がp形ZnS.....Se.....層3に変化した。Liの拡散が終了後、前記エビウエーハを開孔反応槽より取出し、拡散層のLi濃度を二次イオン質量分析計によって調べた。第3図の実線、破線、一点鎖線は実施例で述べた拡散条件で作製した4枚の試料のLi濃度の深さ方向のプロファイルである。Li濃度はいずれの試料でも深さ方向に急峻に減少しており、良好なp-n接合ができていることがわかる。しかも、4本の線はほぼ同じ傾向を示しており、このことはGaAs基板が置かれるホルダの位置が異なっても、Li濃度の深さ方向のプロファイルがほぼ同じであることを示している。しかもLi濃度の深さ方向のプロファイルは拡散温度と第3ブチルリチウムの流量だけによって決り、この二つが同一ならば、ほぼ同じプロファイルが得られ、再現性が良かった。

本発明は上記実施例だけに限られるものでなく、I族元素としてNa、K等を用いても良い。さらに、実施例ではn形GaAs基板上に成長したn形ZnS.....Se.....層へアクセプタを拡散することによるp

ある。Li濃度は深さ方向に急峻に減少しており、良好なp-n接合ができていることがわかる。一方、破線と一点鎖線は、それぞれ、Liを $10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、 $10^{19}\text{cm}^{-3}$ 添加したZnSeバルク結晶を拡散源とし、他は実施例と同じ条件で拡散した試料のLiの深さ方向のプロファイルである。このようにZnSeバルク結晶を拡散源として用いると、ZnS.....Se.....結晶中のLi濃度の深さ方向のプロファイルが、ZnSeバルク結晶中のLi濃度に依存して変化し、しかも、同じLi濃度のZnSeバルク結晶を用いても、Li濃度のプロファイルに再現性がなかった。ところが、Li<sub>2</sub>Seを拡散源として用いると、Li濃度の深さ方向のプロファイルは拡散温度とLi<sub>2</sub>Seの重量のみによって決り、この二つが同一ならば、ほぼ同じプロファイルが得られ、再現性が良かった。

実施例ではn形GaAs基板上に成長したn形ZnS.....Se.....結晶へアクセプタを拡散することによるp-n接合形成について述べたが、本発明はそれに限定されるわけではなく、セレン、碲

-n接合形成について述べたが、それに限定されるわけではなく、本発明の趣旨に沿ったセレン、碲の少なくとも一つを含む亜鉛カルコゲナイド結晶であれば、エピタキシャル層であっても、バルク結晶であっても、本発明の効果があることを確認した。

次に、第2の実施例につき第4図を参照して説明する。

第1の実施例におけると同様に、n形GaAs基板1にn形ZnS.....Se.....層2が形成されたエビウエーハと、Li<sub>2</sub>Se10mgを内容積15ccの石英アンプル中に真空封入し、石英アンプルを350℃で1時間熱処理した。熱処理中に、Li<sub>2</sub>Seが分解し、Liがn形ZnS.....Se.....層2に拡散し、被拡散部がp形ZnS.....Se.....層3に変化した。Liの拡散が終了後、n形、及びp形ZnS.....Se.....層の付いたGaAs基板を石英アンプルより取出し、拡散層のLi濃度を二次イオン質量分析計によって調べた。第4図の実線は実施例で述べた拡散条件で作製した試料のLiの深さ方向のプロファイルで

品にアクセプタを拡散して形成するp-n接合においても、本発明の趣旨に沿ったものであれば、本発明の効果がある。さらに、実施例の被拡散結晶はSeリッチの結晶であるので、拡散源としてLi<sub>2</sub>Seのみを用いたが、被拡散結晶中のSの比率が高くなるとLi<sub>2</sub>Sも添加したほうがよいことを確認した。

#### 〔発明の効果〕

以上のように、本発明の趣旨に沿った前記亜鉛カルコゲナイド結晶のp-n接合形成法を用いることで、再現性の良い拡散プロファイルを得ることができ、その結果として、前記亜鉛カルコゲナイド青色発光ダイオードの作製が容易であり、しかも、熱劣化を受けない急峻なプロファイルであるので、純粋な青色発光を得ることができた。

さらに、拡散、電極形成等のデバイス製造条件の設定が容易になるなどの顕著な利点がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

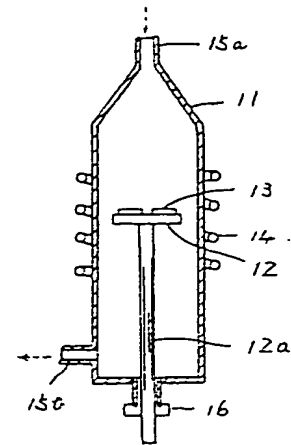
第1図は第1の実施例のMOCVD装置の断面図、

第2図は実施例発光ダイオードを説明するための

断面図、第3図は第1の実施例のLi濃度の深さ方向のプロファイルを示す線図、第4図は第2の実施例と一般例とを比較して示す線図である。

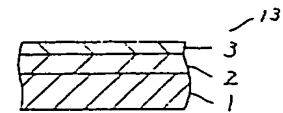
- 1 … n形GaAs基板ウェーハ、  
 2 … n形ZnS<sub>0.0085</sub>Se<sub>0.9915</sub>エピタキシャル層、  
 3 … p形ZnS<sub>0.0085</sub>Se<sub>0.9915</sub>層、

代理人 弁理士 大 胡 典 夫



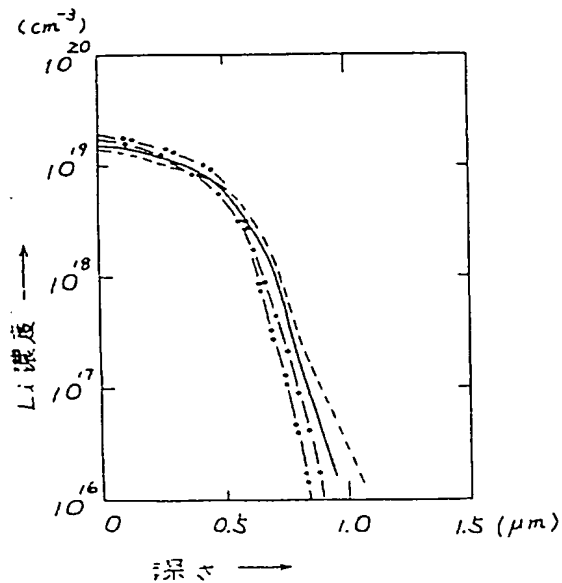
11: 反応層 12: ウェーハホルダ  
 12a: プラグ 14: 高温度加熱炉  
 15a: 反応ガス入口 15b: 排出口  
 16: Oリングシール機構 13: エピタキシャル層

第 1 図

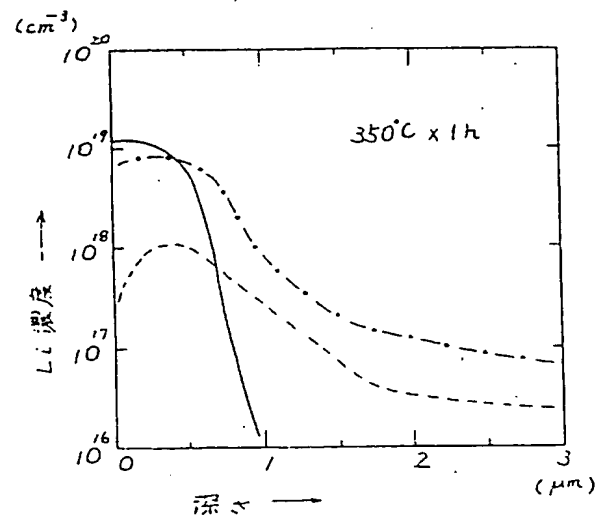


1: n形GaAs基板  
 2: n形ZnS<sub>0.0085</sub>Se<sub>0.9915</sub>層  
 3: p形ZnS<sub>0.0085</sub>Se<sub>0.9915</sub>層

第 2 図



第 3 図



第 4 図